

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И ЖАРОСТОЙКОСТЬ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ TiN И TiAlN С ДОБАВКАМИ Si И Y

*И.И. Аксенов¹, В.А. Белоус¹, А.Н. Григорьев¹, И.Г. Ермоленко¹, Ю.А. Заднепровский¹,
В.И. Коваленко¹, Н.С. Ломино¹, В.Г. Маринин¹, О.В. Соболев², Г.Н. Толмачёва¹*

¹*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина;*

²*НТУ ХПИ, Харьков, Украина*

E-mail: yaz@kipt.kharkov.ua

Введение в качестве легирующих элементов кремния или иттрия соответственно в TiN- и (Ti-Al)N-покрытия приводит к повышению их стойкости к абразивному износу. В то же время присутствие этих добавок ведёт к потере столбчатости структуры конденсатов и к снижению их кавитационной стойкости. Предполагается, что такое различие в поведении данных служебных характеристик связано с отличиями в механизмах разрушения поверхности при воздействии на неё кавитацией или абразивным трением. Покрытия с добавкой Si или Y достаточно жаростойки: (Ti-Si)N-покрытия не окисляются вплоть до температуры 600 °С, а (Ti-Al-Y)N-покрытия – до 800 °С.

1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1-5] показано, что многокомпонентные покрытия на основе TiN и TiAlN при внесении в них небольших добавок некоторых элементов приобретают значительно более высокие служебные характеристики по сравнению с первоначальными. Следует отметить, что такие покрытия синтезировались либо магнетронным способом [2], либо конденсацией из фильтрованных потоков плазмы [3,4], либо путём химико-физического осаждения из паровой фазы (PVD/CVD technique) с применением магнетронов [5]. В последней работе установлено, что небольшие добавки иттрия в состав покрытий на основе TiAlN приводят к существенному повышению их жаростойкости.

В сравнении с приведенными выше методами получения многоэлементных нитридных покрытий использование нефильтрованных потоков плазмы делает процесс их получения значительно более простым. Ранее нами установлено [6], что небольшие добавки кремния (до 3 %) в вакуумно-дуговых покрытиях на основе нитридов титана приводят к значительным изменениям характеристик получаемых конденсатов (стойкости против абразивного износа и распыления ионами металла, шероховатости) по сравнению с покрытиями на основе «чистых» нитридов титана. В настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния добавок кремния и иттрия в покрытиях на основе TiN и (Ti-Al)N соответственно, полученных осаждением из прямооточных (нефильтрованных) потоков вакуумно-дуговой плазмы, на стойкость против износа трением, кавитационную стойкость и жаростойкость.

2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Покрытия осаждались вакуумно-дуговым методом как в нефильтрованном, не очищенном от макрочастиц, потоке плазмы (режим А), так (для

сравнения) и с пониженным их содержанием (режим Б) с использованием катодов следующих составов: Ti, Ti_{0,95}Si_{0,05}, Ti_{0,59}Al_{0,36}Y_{0,05} и Ti_{0,635}Al_{0,36}Y_{0,005}. При осаждении покрытий в режиме А образцы располагались непосредственно напротив катода источника плазмы, а в случае режима Б – вне зоны прямой видимости с катода, когда попадание капельной составляющей продуктов эрозии катода на поверхность конденсации было затруднительно [7]. Условия эксперимента и методики испытаний образцов с покрытиями описаны в работе [6]. Для образцов с покрытиями, осаждёнными в режиме А, исследовались механические характеристики (твёрдость, модуль упругости, износостойкость при кавитационном и абразивном воздействиях), а также их жаростойкость при атмосферном отжиге до 1000 °С в течение 5 ч. Для образцов с покрытиями, синтезированными осаждением в режиме Б, получены только значения их механических характеристик. В целях определения служебных характеристик отобраны образцы с покрытиями, полученными в оптимизированных условиях осаждения. Оптимизация проводилась по результатам исследований механических свойств покрытий (твёрдости и модулю Юнга). Важнейшим параметром, определяющим процентное содержание добавок в составе покрытий при данном составе катода, является давление рабочего газа – азота, при котором происходило осаждение [8]. Измерения твёрдости (H_n) и модуля упругости (E) осуществлялись с помощью прибора наноиндентор G200.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние состава и режима осаждения покрытий на их механические характеристики – твёрдость, модуль Юнга, соотношения H_n/E и H_n^3/E^2 – иллюстрируют данные, приведенные в таблице. Из неё следует, что твёрдость покрытий всех составов, осаждённых в режиме Б, выше твёрдости покрытий

соответствующих составов, осаждённых в режиме А. Это связано с тем, что в покрытиях, полученных в режиме Б, снижено присутствие металлического компонента (капельной фазы), более мягкого по сравнению с более твёрдым нитридным.

Для определения служебных характеристик были отобраны образцы покрытий с твёрдостью,

превышающей 30 ГПа практически для всех соединений. Параметр H_n^3/E^2 , характеризующий прочностные характеристики конденсатов, находился в пределах 0,16...0,22 для всех полученных составов (см. таблицу).

Механические характеристики покрытий

Состав покрытия, вес. %	H_n , ГПа		E, ГПа		H_n/E		H_n^3/E^2	
	Поток А	Поток Б	Поток А	Поток Б	Поток А	Поток Б	Поток А	Поток Б
Ti-N	33,3	35	486	420	0,069	0,083	0,16	0,24
(Ti-1,0Si)N	34,5	38,2	445	396	0,078	0,096	0,21	0,36
(Ti-1,6Si)N	35	37,2	490	414	0,071	0,09	0,18	0,3
(Ti-2,4Si)N	35,7	32,7	481	384	0,074	0,085	0,2	0,23
(Ti-26Al-0,5Y)N	37,1	37,7	480	440	0,077	0,086	0,22	0,28
(Ti-22Al-3,5Y)N	35,1	35,2	440	417	0,08	0,084	0,22	0,25
(Ti-20Al-4,5Y)N	31,8	36,1	394	408	0,081	0,088	0,21	0,28

С целью выявления покрытий, обладающих наибольшими преимуществами в отношении стойкости против кавитационного воздействия и износа трением, был выполнен комплекс сравнительных испытаний с использованием методик, описанных в работе [6]. Все испытания служебных характеристик проводили с использованием образцов с покрытиями, осаждёнными в режиме А.

приводит к снижению кавитационной стойкости конденсатов. В то же время покрытия, содержащие кремний или иттрий, демонстрируют повышение к абразивному износу.

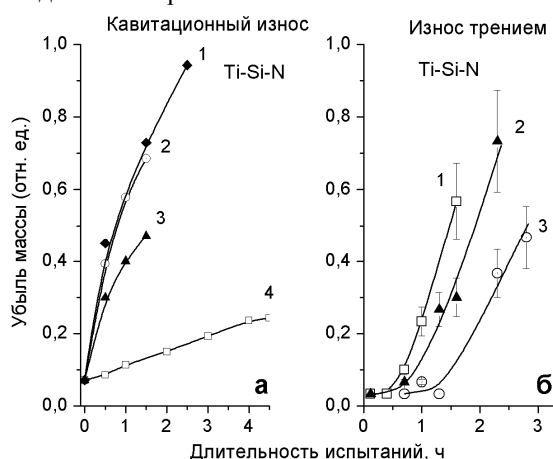


Рис. 1. Убыль массы (Ti-Si)N-покрытий в зависимости от длительности испытаний на кавитационный и абразивный износы: 1 – (Ti-1,6 Si)N; 2 – (Ti-2,4 Si)N; 3 – (Ti-1,0 Si)N; 4 – TiN (а); 1 – TiN; 2 – (Ti-1,0 Si)N; 3 – (Ti-2,9 Si)N (б)

Результаты этих испытаний приведены на рис. 1 и 2. Из рисунков следует, что наиболее стойкими к кавитационному износу являются TiN-покрытия, а добавка Si или Y к составу базовых соединений

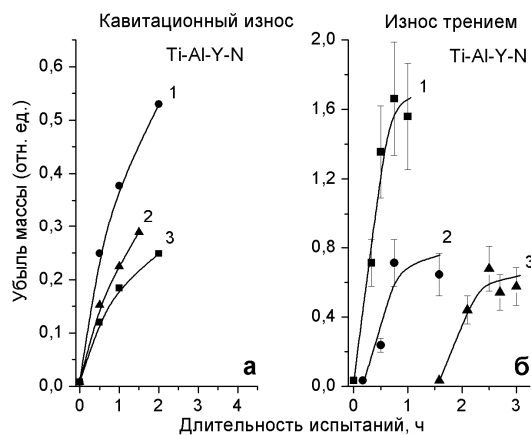


Рис. 2. Убыль массы (Ti-Al-Y)N-покрытий в зависимости от длительности испытаний на кавитационный и абразивный износы: 1 – (Ti-22 Al-3,5 Y)N; 2 – (Ti-20 Al-4,5 Y)N; 3 – (Ti-26 Al-0,5 Y)N (а); 1 – (Ti-26 Al-0,5 Y)N; 2 – (Ti-22 Al-3,5 Y)N; 3 – Ti-20 Al-4,5 Y)N (б)

Такое различие в поведении служебных характеристик может быть следствием влияния нескольких факторов. Так, сравнение фрактографических данных показывает, что высокая стойкость к кавитационному износу присуща покрытиям с плотной столбчатой структурой, образованной под действием сжимающих напряжений, что характерно для беспримесных TiN-покрытий.

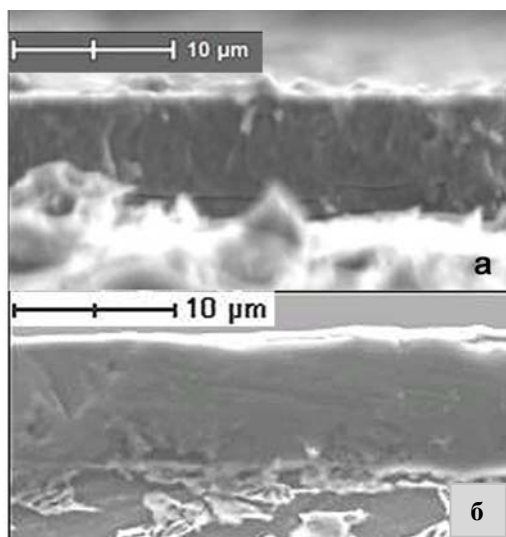


Рис. 3. Фотография РЭМ поперечного сечения покрытия с различным содержанием добавки иттрия: (Ti-26Al-0,5Y)N (а); (Ti-22Al-3,5Y)N (б)

На рис. 3 приведены фотографии поперечных сечений покрытий системы (Ti-Al-Y)N, отличающихся концентрацией иттрия. Из этого рисунка следует, что увеличение процентного содержания этой добавки существенным образом изменяет характер структуры покрытия: при малом (0,5 вес. %) количестве Y сохраняется свойственная для TiN столбчатость зерен, а при увеличении его содержания до 3,5 вес.% структура становится аморфоподобной. При этом дробление структуры усложняет пути диффузии, что приводит к снижению диффузионного износа. Аналогичная картина наблюдается и в случае покрытий на основе (Ti-Si)N с различным содержанием добавок кремния [6]. Поэтому для сопротивления абразивному износу предпочтительно аморфоподобное состояние конденсата, а стойкость покрытия с характерной столбчатой структурой выше по отношению к кавитационному износу.

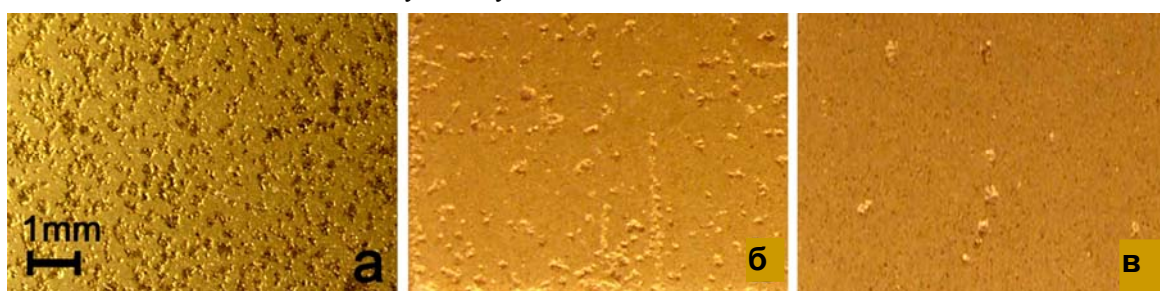


Рис. 4. Влияние концентрации кремния в (Ti - xSi)N-покрытии на морфологию его поверхности: $x = 2,4$ вес. % (а), $x = 1,6$ вес. % (б), $x = 0,4$ вес. % (в). Толщина покрытий 12 мкм

Поскольку в наших экспериментах контртелом служил резиновый диск с частицами абразива, наиболее вероятным механизмом износа покрытия, по-видимому, являлось «микрорезание» [9]. В этом случае интенсивность износа при прочих равных условиях определяется глубиной вдавливания твёрдого микровыступа контртела (частицы абразива – «микрорезца») в поверхность покрытия. Поэтому, чем твёрже покрытие, достигаемое введением добавок Si и Y, тем меньше глубина вдавливания в него микровыступа, тем меньше

С другой стороны, при кавитационном испытании решающим фактором, который обуславливает разрушение поверхности покрытия, и без того нагруженного высокими внутренними напряжениями, накопленными в покрытиях в процессе их осаждения, по всей видимости, является гидроударное воздействие микровзрывного характера. На микроучасток поверхности в области кавитационного пузырька действуют попеременно силы сжатия и растяжения, направленные по нормали к поверхности и действующие на отрыв фрагмента материала конденсата. Об избыточно высоких внутренних напряжениях в покрытиях более сложного состава по сравнению с «чистым» TiN свидетельствуют «отстрелы» фрагментов покрытий, вызванные этими напряжениями (рис. 4). «Отстрелы» возникают при достижении определённой, предельной толщины осаждённого слоя (в нашем случае около 12 мкм). Подвергнутые кавитационному воздействию такие покрытия с повышенной твёрдостью противостоят им значительно хуже, чем покрытия из относительно менее твёрдого, но с меньшим уровнем напряжений нитрида титана. Чем выше процент иттрия в покрытии, тем при меньшей толщине начинаются процессы отслаивания («отстрелов») фрагментов покрытий и тем хуже противостоят кавитации покрытия с более высоким содержанием иттрия.

Что касается испытаний на стойкость против износа трением, то в этом случае определяющими факторами являются механизмы разрушения испытываемого материала в условиях внешнего трения скольжения. Важными факторами, определяющими стойкость к износу трением, являются образование при наличии окислительной среды более стойких к износу поверхностных окислов, а также диффузионная проницаемость поверхностных слоев, уменьшающаяся с дроблением зёрновой структуры при введении в состав конденсата добавок Si или Y.

разрушений производит микрорезец при скольжении и, следовательно, тем выше стойкость испытываемого материала к износу.

Таким образом, полученные данные, очевидно, являются основанием для следующего заключения: результаты испытаний на стойкость материала покрытий к одному какому-либо виду воздействия нельзя экстраполировать даже качественно на характер реакции покрытия на другой тип разрушающего воздействия.

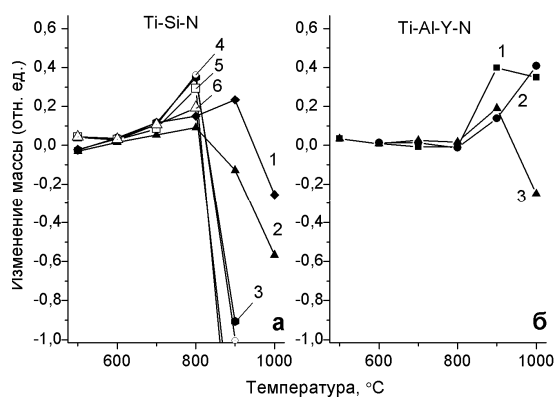


Рис. 5. Жаростойкость покрытий с разным содержанием добавок.

(Ti-Si)N-покрытия: содержание кремния составляет 2,9 вес. % (1); 2,0 вес. % (2); 1,3 вес. % (3) (а).

Кривые 4, 5 и 6 соответствуют TiN-покрытиям, полученным в разных режимах осаждения. (Ti-Al-Y)N-покрытия: содержание иттрия составляет 0,5 вес. % (1); 3,5 вес. % (2); 4,5 вес. % (3) (б)

На рис. 5 приведены результаты испытаний покрытий на жаростойкость при атмосферном отжиге. В качестве измеряемой величины использовали изменение массы образцов с покрытиями, причем положительные значения относятся к процессам образования окисных плёнок, а отрицательные – к их отшелушиванию. Из рисунка следует, что все исследованные покрытия состава (Ti-Si)N не окисляются вплоть до температуры 600 °С, а покрытия (Ti-Al-Y)N – до 800 °С. Добавка иттрия способствует повышению стойкости к окислению вследствие образования при нагреве на границах зёрен фазы Y_2O_3 . [10]. При повышении температуры выше 800 °С наблюдается растрескивание и отслаивание покрытий. Такая их резкая деградация, по-видимому, происходит в результате различий в КТР окисленного по всей толщине покрытия и материала подложки, когда преодолеваются силы сцепления плёнки с подложкой.

ВЫВОДЫ

Введение в качестве легирующих элементов кремния или иттрия соответственно в TiN- и (Ti-Al)N-покрытия приводит к повышению их стойкости к абразивному износу. В то же время введение этих добавок ведёт к потере столбчатости структуры конденсатов и к снижению их кавитационной стойкости. Наилучший результат по этому параметру соответствует покрытиям из «чистого» TiN. Предполагается, что такое различие в поведении данных служебных характеристик связано с отличием в механизмах разрушения

поверхности при воздействии на неё кавитацией и абразивным трением.

Покрытия с добавкой Si или Y достаточно жаростойки: покрытия состава (Ti-Si)N не окисляются вплоть до температуры 600 °С, а покрытия (Ti-Al-Y)N – до 800 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (92). 2008, № 2, с. 119-130.
2. X.D. Zhang, W.J. Meng, W. Wang, L.E. Rehn, P.M. Baldo, R.D. Evans. Temperature dependence of structure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2004, v. 177-178, p. 325-333.
3. А.С. Куприн, Г.Н. Толмачёва. Термическая стабильность многокомпонентных наноструктурных плёнок, осаждённых вакуумно-дуговым методом // *Сб. трудов III Междунар. конф. «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур»*, Харьков, Украина, 2009, 21 – 23 окт., с. 193-195.
4. P.J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition // *Surf. & Coat. Technology*. 2005, v. 200, p. 2228-2235.
5. Martin Moser, Daniel Kiener, Christina Scheu, Paul H. Mayrhofer. Influence of Yttrium on the Thermal Stability of Ti-Al-N Thin Films // *Materials*. 2010, v. 3, p. 1573-1592; doi:10.3390/ma3031573.
6. И.И. Аксёнов, В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, В.И. Коваленко, Н.С. Ломино. Влияние малых добавок кремния на служебные характеристики нитрид-титановых покрытий // *Настоящий номер*, с. 145-149.
7. I.I. Aksenov and V.M. Khoroshikh. *Treatment of materials in radial low-pressure arc plasma streams. Trends and new applications of thin films* / Ed. Horst Hoffmann. Trans Tech Publications Ltd. 1998, p. 295-298.
8. I.I. Aksenov, V.A. Belous, Y.A. Zadneprovskiy, A.S. Kuprin, N.S. Lomino, V.D. Ovcharenko, O.V. Sobol. Features of synthesis of the Ti-Si-N coatings made by condensation of plasma of the vacuum arc with the composite cathode // *Functional materials*. 2011, v. 18, N 2.
9. И.В. Крагельский. Трение внешнее // *Физич. энциклопедический словарь*. М., 1984, с. 765-768.
10. I.J. Smith, W.D. Munz, et al. // *Surface engineering*. 1998, v. 14(1), p. 47-31.

Статья поступила в редакцию 29.06.2011 г.

ЗНОСОСТІЙКІСТЬ І ЖАРОСТІЙКІСТЬ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ TiN і TiAlN З ДОБАВКАМИ Si ТА Y

*I.I. Аксьонов, В.А. Білоус, А.М. Григор'єв, І.Г. Єрмоленко, Ю.О. Задніпровський, В.І. Коваленко,
М.С. Ломіно, В.Г. Маринін, О.В. Соболев, Г.М. Толмачьова*

Введення як легуючих елементів кремнію або ітрію відповідно в TiN- і (Ti-Al)N-покриття призводить до підвищення їхньої стійкості до абразивного зношування. В той же час присутність цих елементів у покритті веде до втрати стовпчастості структури конденсатів і до зниження їх кавітаційної стійкості. Передбачається, що таке розходження в поведженні цих службових характеристик пов'язане з відмінностями в механізмах руйнування поверхні при впливі на неї кавітацією або абразивним тертям. Покриття з добавкою Si або Y досить жаростійкі: (Ti-Si)N-покриття не окислюються аж до температури 600 °C, а (Ti-Al-Y)N-покриття – до 800 °C.

WEAR- AND HEAT RESISTANCE OF VACUUM-ARC TiN AND TiAlN BASED COATINGS WITH Si AND Y ADDITIVES

*I.I. Aksenov, V.A. Belous, A.N. Grigor'ev, I.G. Ermolenko, Yu.A. Zadneprovskiy, V.I. Kovalenko, N.S. Lomino,
V.G. Marinin, O.V. Sobol', G.N. Tolmachyova*

It is shown, that insertion of silicon additives into TiN coatings and of yttrium into TiAlN coatings in explored limits (to a few wht. %) leads to increasing of resistance against abrasive friction wear. At the same time silicon or yttrium presence in the coatings leads to loos of their columnar structure and demonstrate decrease in the cavitation resistance. It is supposed, that such distinction in behaviour of the given working performances is a consequence of that mechanisms of the coating surface fracture at action of cavitation and abrasive friction are different. All explored coatings of (Ti-Si)N composition are not oxidised up to 600 °C, and of (Ti-Al-Y)N coatings – up to 800 °C.